

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279426

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

---

(51)Int.Cl. C09B 11/28  
C09K 11/00  
C09K 11/06  
H05B 33/14

---

(21)Application number : 10-086208

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : KAWAMURA HISAYUKI

IKEDA HIDEJI

MIZOGAMI SHIGEAKI

HIRONAKA YOSHIO

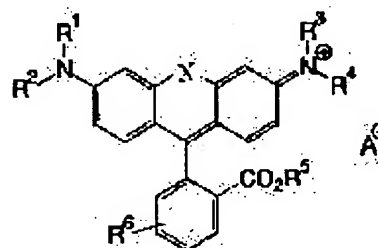
---

(54) RHODAMINE-BASED COLORING MATTER, COLOR-CHANGING MEMBRANE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rhodamine-based coloring matter capable of changing a blue light into a red light in high efficiency when used as an organic electroluminescence device by allowing the molecule to contain a steric hindrance group hindering the formation of aggregate.

SOLUTION: The objective coloring matter is obtained by allowing a molecule to contain one or more steric hindrance group for hindering the formation of aggregate. The steric hindrance group is preferably selected from (A) a long chain substituent group having 6 number of atoms of a main chain, (B) a substituent group having one or more quarternary carbon atoms, (C) a substituent group having one or more unsaturated groups in the main chain, and the carbon atom bound to the unsaturated bond bound to two or more substituents having 6 number of nuclear atoms. The coloring matter preferably has a molecular structure of the formula (at least one of R1 to R6 is a steric hindrance group hindering the formation of aggregate; X is O or S; A is a counter ion).



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279426

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 B 11/28		C 0 9 B 11/28	E
			M
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	A
11/06	6 3 5	11/06	6 3 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)			

(21)出願番号 特願平10-86208

(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 川村 久幸

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72)発明者 池田 秀嗣

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72)発明者 溝上 恵彬

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(72)発明者 弘中 義雄

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

(74)代理人 弁理士 東平 正道

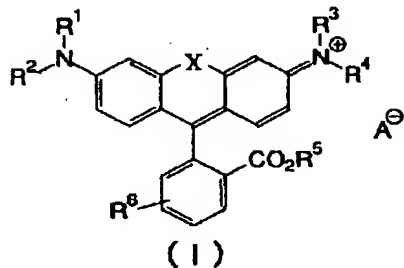
(54)【発明の名称】 ローダミン系色素、色変換膜および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子のフルカラー化を実現するための、高効率で青色光を赤色に変換することが可能なローダミン系色素、およびこの色素を用いた色変換膜、並びに有機EL素子の提供。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】



なる有機化合物層に一般式(1)で表される色素を含有してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> の少なくとも一つは会合体の形成を阻害する立体障害基であり、XはOまたはSであり、Aはカウンタートイオンを表す。〕で表されるローダミン系色素、および樹脂中に一般式(1)で表される色素を含有させてなる色変換膜、並びに少なくとも発光層から

## 【特許請求の範囲】

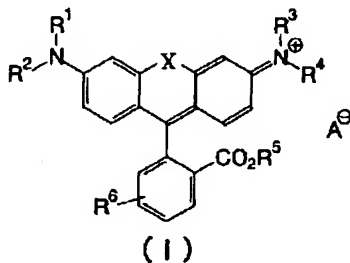
【請求項1】 会合体の形成を阻害する立体障害基を分子中に少なくとも一つ有するローダミン系色素。

【請求項2】 立体障害基が、次の①～④のいずれかの置換基である請求項1記載のローダミン系色素。

- ① 主鎖の原子数が6以上の長鎖置換基
- ② 少なくとも一つの4級炭素原子を有する置換基
- ③ 主鎖中に少なくとも一つの不飽和結合を有し、その不飽和結合をしている炭素原子が少なくとも二つの核原子数6以上の置換基と結合している置換基
- ④ 少なくとも3個以上のハロゲン原子を有する置換基

【請求項3】 下記一般式 (I) で表される色素。

【化1】

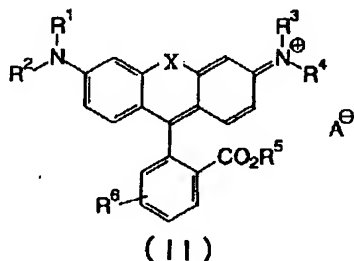


【式中、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは会合体の形成を阻害する立体障害基であり、XはOまたはSであり、Aはカウンターイオンを表す。】

【請求項4】 一般式 (I) において、立体障害基でない  $R^1 \sim R^6$  が、各々独立に、水素、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、カルボキシ基、エステル基、またはスルホン基である請求項3記載の色素。

【請求項5】 下記一般式 (II) で表される色素。

【化2】



【式中、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは、次の①～④のいずれかの置換基であり、XはOまたはSであり、Aはカウンターイオンを表す。

- ① 主鎖の原子数が6以上の長鎖置換基
- ② 少なくとも一つの4級炭素原子を有する置換基
- ③ 主鎖中に少なくとも一つの不飽和結合を有し、その不飽和結合をしている炭素原子が少なくとも二つの核原子数6以上の置換基と結合している置換基
- ④ 少なくとも3個以上のハロゲン原子を有する置換

基。】

【請求項6】 一般式 (I) において、①～④のいずれの置換基でもない  $R^1 \sim R^6$  が、各々独立に、水素、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、カルボキシ基、エステル基、またはスルホン基である請求項5記載の色素。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の色素を樹脂中に分散させてなる色変換膜。

【請求項8】 少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなり、有機化合物層中に請求項1～6のいずれかに記載の色素を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELと略することがある）素子に用いたとき高効率で赤色発光を可能とするローダミン系色素、およびこの色素を用いた色変換膜および有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は完全固体素子であり、視認性に優れ、軽量化・薄型化が図れ、数ボルト（以下、Vと略することがある）という低電圧での駆動が可能であるため、ディスプレイへの展開が期待でき、それ故現在盛んに研究が行われている。有機EL素子をディスプレイにする場合の最大の課題は、フルカラー化の方法の開発である。このフルカラーディスプレイの実現には青・緑・赤色の三原色の発光を二次元方向に微細に配列しなければならないが、現在以下のような方法が提案されている。

【0003】

- ① 三色配列法
- ② カラーフィルター法
- ③ 色変換膜法

前記①の方法は、三原色の発光源を使用した3画素で一つのカラー画素を構成する方法であるが、有機EL素子は湿式のバタニングを行いにくいので、高精細ディスプレイを作製しにくいという欠点がある。

【0004】 前記②の方法は白色光源を用い、カラーフィルターによって色変換を行わせ、三原色を得る方法である。この方法は、バタニングは容易であるが、得られる各色の輝度が白色光源輝度よりも著しく減るという欠点がある。また、前記③の方法は前記②の方法と似ているが、光源に青色光を用いているのが特徴である。この方法は、光源である青色光によって励起された色素の蛍光によって緑色・赤色を発光させるため、カラーフィルター法に比べ輝度の損失が少ないことが利点である。

【0005】 前記①、②、③の方法のうち、有機EL素

子のフルカラー化の方法として、前記③の色変換膜法による検討を行ってきたが、この方法は、青色から赤色への変換効率が低く実用的ではなかった。また有機EL素子をフルカラーディスプレイに用いた場合、青色、緑色と同程度の高効率の赤色発光を単独で行うことは困難であり、そのような赤色発光材料の開発も望まれていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の持つ問題点を克服し、有機EL素子のフルカラー化を実現するために、高効率で青色光を赤色に変換することが可能なローダミン系色素、およびこの色素を用いた色変換膜および有機EL素子を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ローダミン系色素の分子内に立体障害基を導入して色素の会合を抑制することにより、高効率で青色光を赤色に変換することが可能となることを見いだした。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものであり、その要旨は次の通りである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】(1) 会合体の形成を阻害する立体障害基を分子中に少なくとも一つ有するローダミン系色素。

(2) 立体障害基が、次の①～④のいずれかの置換基である前記(1)記載のローダミン系色素。

- ① 主鎖の原子数が6以上の長鎖置換基
- ② 少なくとも一つの4級炭素原子を有する置換基
- ③ 主鎖中に少なくとも一つの不飽和結合を有し、その不飽和結合をしている炭素原子が少なくとも二つの核原子数6以上の置換基と結合している置換基
- ④ 少なくとも3個以上のハロゲン原子を有する置換基

#### 【0009】(3) 一般式(I)で表される色素。

〔式中、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは会合体の形成を阻害する立体障害基であり、XはOまたはSであり、Aはカウンターイオンを表す。〕

(4) 一般式(I)において、立体障害基でない $R^1 \sim R^6$  が、各々独立に、水素、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、カルボキシル基、エステル基、またはスルホン基である前記(3)記載の色素。

#### 【0010】(5) 一般式(II)で表される色素。

〔式中、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは、次の①～④のいずれかの置換基であり、XはOまたはSであり、Aはカウンターイオンを表す。〕

- ① 主鎖の原子数が6以上の長鎖置換基
- ② 少なくとも一つの4級炭素原子を有する置換基

③ 主鎖中に少なくとも一つの不飽和結合を有し、その不飽和結合をしている炭素原子が少なくとも二つの核原子数6以上の置換基と結合している置換基

④ 少なくとも3個以上のハロゲン原子を有する置換基。〕

(6) 一般式(II)において、①～④のいずれの置換基でもない $R^1 \sim R^6$  が、各々独立に、水素、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、カルボキシル基、エステル基、またはスルホン基である前記(5)記載の色素。

【0011】(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の色素を樹脂中に分散させてなる色変換膜。

(8) 少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなり、有機化合物層中に前記

(1)～(6)のいずれかに記載の色素を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、少なくとも一つの立体障害基を有するローダミン系色素を樹脂中に分散させてなることを特徴とする色変換膜である。具体的には、少なくとも一般式(I)に示す特定の分子構造を有するローダミン系色素を樹脂中に分散させてなることを特徴とする色変換膜である。なお、色変換膜とは、光源により励起された場合、発光する膜のことである。

【0013】色素は一般に、溶液中や樹脂中に高濃度に分散させると色素分子同志が会合体を形成し、蛍光性が著しく減少することが知られている。この現象は、濃度消光と呼ばれている。このような濃度消光を抑制するには、ローダミン系色素分子の中に立体障害となる機能を有する基を導入することにより、前記色素の会合を抑制することができる。すなわち、本発明のローダミン系色素の特徴は、その一般式(I)中に少なくとも一つの立体障害基を有することであり、 $R^1 \sim R^6$  のうち、少なくとも一つが立体障害基であれば良い。

【0014】このような立体障害基として、以下から選ばれる置換基が好適であることを見出した。この置換基は、同一であっても良いし、あるいは互いに異なっても良い。

- ① 主鎖の原子数が6以上の長鎖置換基
  - ② 少なくとも一つの4級炭素原子を有する置換基
  - ③ 主鎖の中に少なくとも一つの不飽和結合を有し、その不飽和結合をしている炭素原子が、少なくとも二つの核原子数6以上の置換基と結合している置換基
  - ④ 少なくとも3個以上のハロゲン原子を有する置換基
- ここで、ローダミン骨格に直接結合している原子から数えて、水素原子を除く最も多くの原子と化学結合により連結している骨格のことをその置換基の主鎖と定義する。

【0015】前記①の主鎖の原子数は、通常6～30であり、好ましくは10～30である。この具体例としては、n-ヘキシル、n-デカニル、n-オクタデカニル、エトキシプロピル、n-ブチルエステル、N, N-ジ- (n-ブチル) アミド、n-ペンチルオキシ等の置換基が挙げられる。前記②の4級炭素の数は、通常1～10であり、好ましくは1～6である。この具体例としては、t-ブチル、アダマンチル、t-ブトキシ、t-ブチルアミド、t-ブチルエステル等の置換基が挙げられる。

【0016】前記③の主鎖中の不飽和結合の数は、通常1～5であり、好ましくは1～3である。そして、この不飽和結合をしている炭素原子は、通常1～3個の核原子数が6以上の置換基と結合している。この具体例としては、2, 2-ジフェニルビニル、1, 2-ジフェニルビニル、4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

【0017】前記④のハロゲン原子の数は、通常3～50であり、好ましくは10～50であり、更に好ましくは20～50である。この具体例としては、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、パーフルオロル基等が挙げられる。次に、立体障害基でない場合の $R^1 \sim R^6$ について述べる。式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素、炭素数1～5のアルキル基、または炭素数1～4のアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、ヒドロキシル基、アミノ

基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、カルボキシル基、エステル基、スルホン基から選ばれる。

【0018】前記炭素数1～5のアルキル基の具体例として、メチル、エチル、n-プロピル、プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル等が挙げられる。また、前記炭素数1～4のアルコキシ基の具体例として、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ等が挙げられる。

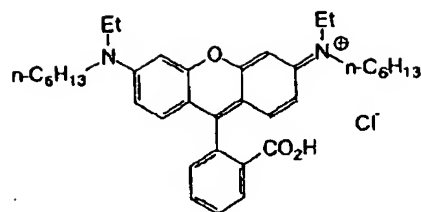
10 【0019】前記核炭素数6～24のアリール基の具体例として、フェニル基、ビフェニル基、チル基、アントラニル基、ターフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。また、これらのアリール基は前述した炭素数1～5のアルキル基や炭素数1～4のアルコキシ基等によって置換されていても構わない。前記ハロゲン基の具体例としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0020】また、一般式(I)、(II)において、Xは連結基であり、OまたはSで表される。また、一般式(I)、(II)において、Aはカウンターイオンであり、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ZnCl_4^{2-}$ 、 $BPh_4^-$ 等を表す。一般式(I)のローダミン系色素の具体例を次に示す。

【0021】

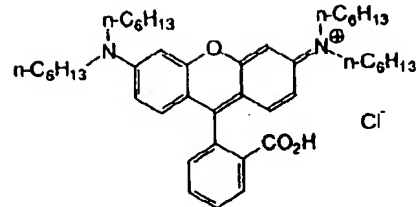
【化3】

7

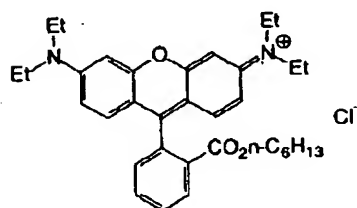


Rh-01

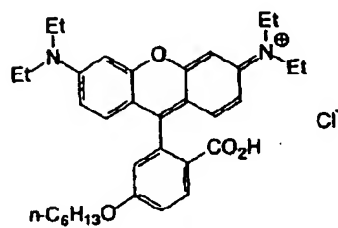
8



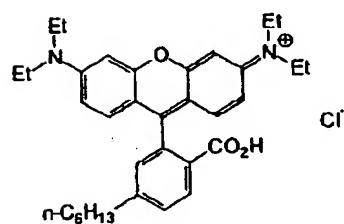
Rh-02



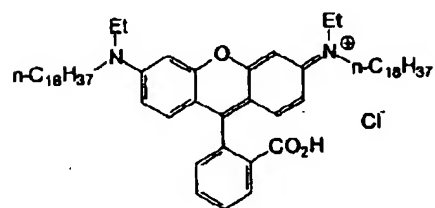
Rh-03



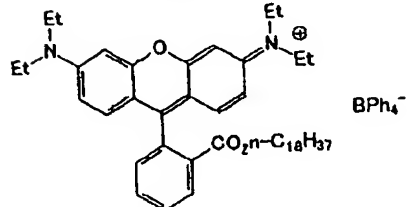
Rh-04



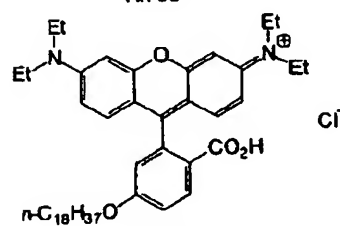
Rh-05



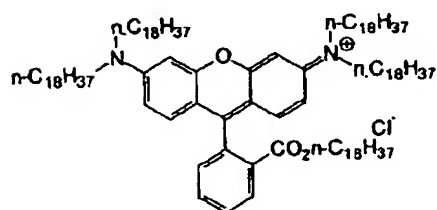
Rh-06



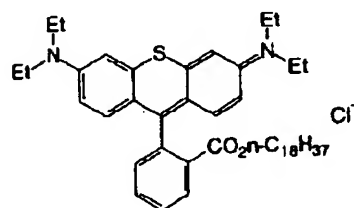
Rh-07



Rh-08



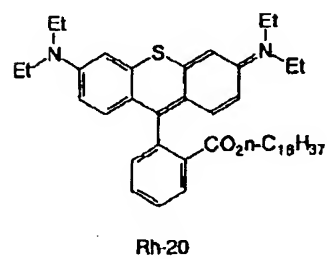
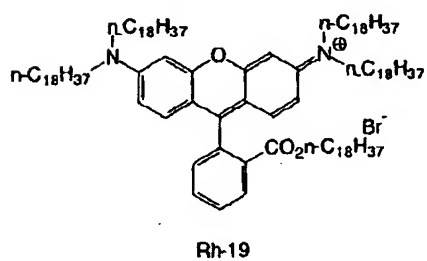
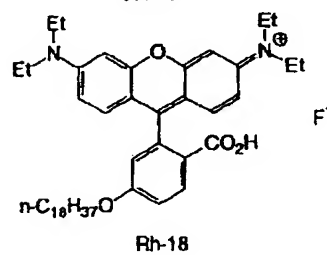
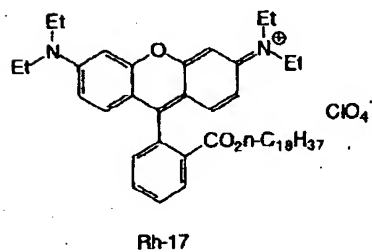
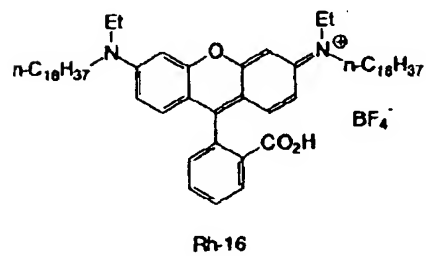
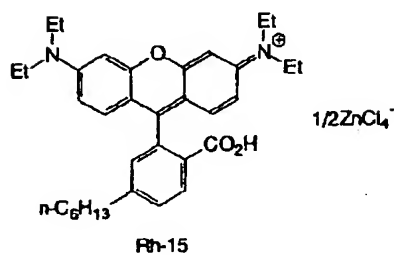
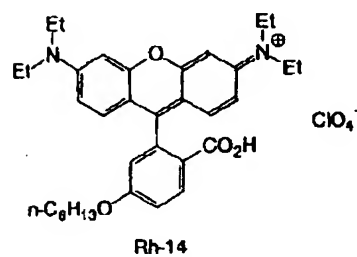
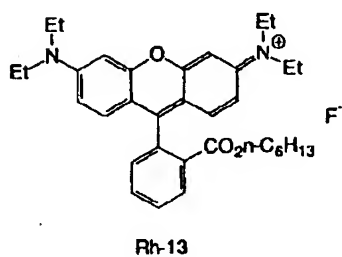
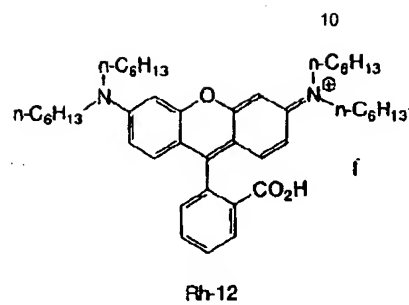
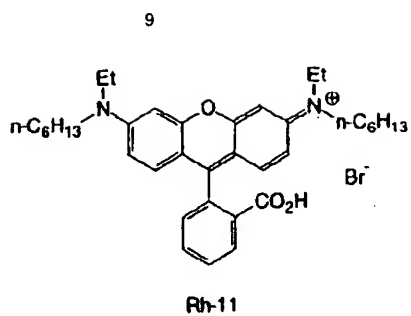
Rh-09



Rh-10

【 0 0 2 2 】

40 【化 4】

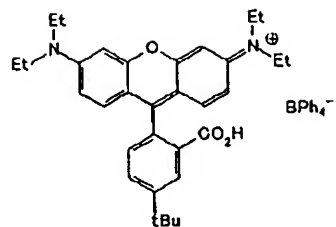


【 0 0 2 3 】

40 【 化 5 】

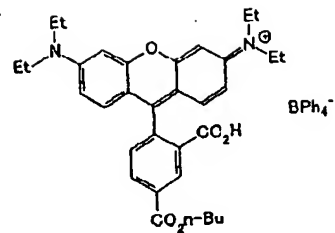


11

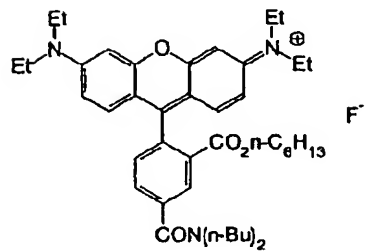


Rh-21

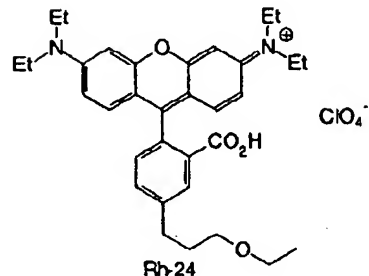
12



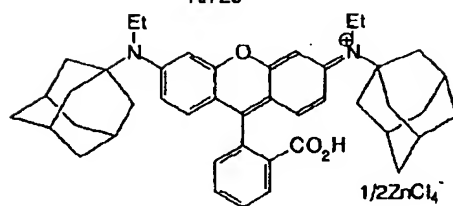
Rh-22



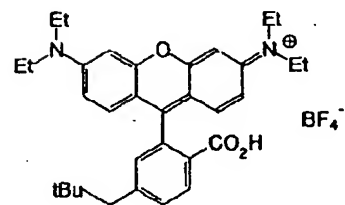
Rh-23



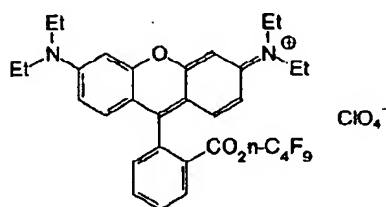
Rh-24



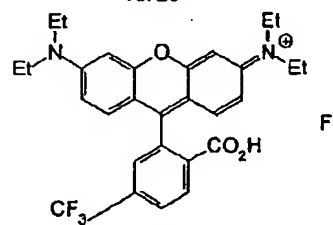
Rh-25



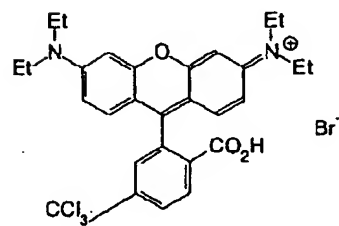
Rh-26



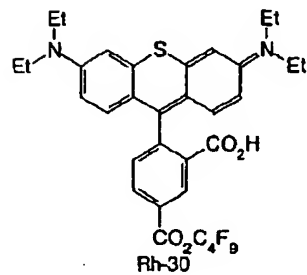
Rh-27



Rh-28



Rh-29

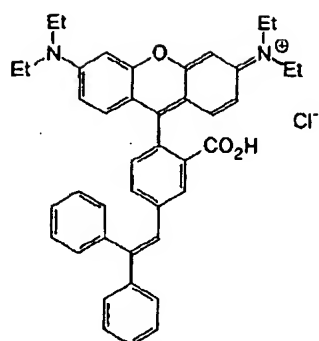


Rh-30

【0024】

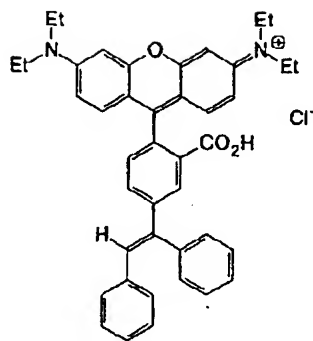
40 【化6】

13

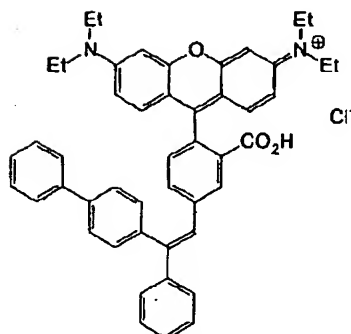


Rh-31

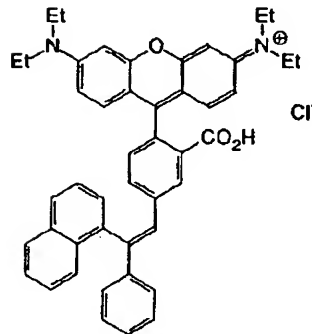
14



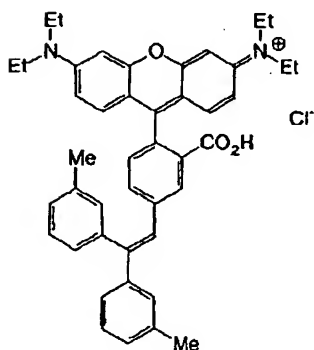
Rh-32



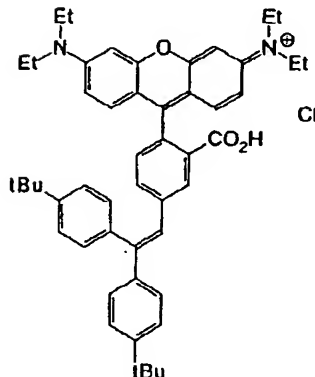
Rh-33



Rh-34



Rh-31



Rh-32

【0025】本発明の色変換膜は、一般式(1)のローダミン系色素を樹脂中に分散させているが、これ以外の色素と一緒に分散させても良い。その具体例としてはクマリン系色素やペリレン系色素、フタロシアニン系色素、スチルベン系色素、シアニン系色素、ポリフェニレン系色素、一般式(1)以外のローダミン系色素等である。これら色素の樹脂に対する含有濃度は、0.01~10重量%が好ましく、更に0.1~5重量%が好ましい。

【0026】これらの色素を分散する樹脂は、透明で(可視光領域の光の透過率が50%以上)熱膨張率が小さいものが好ましく、色変換膜をパターン加工し平面的に分離配置するためにはフォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂が好ましい。このような条件を満足するものとしては、例えばアクリル酸系、メタクリル酸

系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また印刷法を用いる場合は、透明な樹脂を用いた印刷インキ(メジウム)が選ばれる。例えばポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のオリゴマーまたはポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。その他にも芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。

【0027】これらの樹脂は必要に応じて単独または、2種以上混合して用いても良い。本発明の色変換膜は前

述の色素を樹脂中に分散し、これを透光性基板上に製膜成するが、その製膜方法にも特に制限はない。具体的には、キャスト法、スピン布法、蒸着法、電解法、印刷法等が挙げられるが、一般的にはスピンコート法が好ましい。

【0028】前記方法により製膜される色変換膜の膜厚は、入射光を所望の波長に変換するのに必要な膜厚を適宜選ぶ必要があるが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲で選ばれる。本発明の色変換膜を製膜する際に用いられる透光性基板としては、 $400 \sim 700 \text{nm}$ の可視光領域の光の透過率が50%以上であり、平滑な基板であることが好ましい。具体的にはガラス基板やポリマー板が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリスルホン等が挙げられる。

【0029】この色変換膜は、有機EL素子を用いたディスプレイのフルカラー化に際して使用され、その光源としては有機EL素子が挙げられ、特にこれに限定されず例えばLED、冷陰極管、無機EL、蛍光灯、白熱灯などでも構わない。色変換膜を透過する光の品位を改善する場合は、所望の波長を変換するカラーフィルターを併設し、色純度を調整することにより高精細化を図ることができる。このような、カラーフィルターとしては、例えばペリレン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料等の単品、および少なくとも二種類以上の混合物からなる色素のみのもの、または色素をバインダー樹脂中に溶解させた固体状態のものを挙げるができる。

【0030】本発明の色変換膜を用いる構成としては、次の例が挙げられる。

- ① 光源／色変換膜
- ② 光源／透光性基板／色変換膜
- ③ 光源／色変換膜／透光性基板
- ④ 光源／透光性基板／色変換膜／透光性基板
- ⑤ 光源／色変換膜／カラーフィルター
- ⑥ 光源／透光性基板／色変換膜／カラーフィルター
- ⑦ 光源／色変換膜／透光性基板／カラーフィルター
- ⑧ 光源／透光性基板／色変換膜／透光性基板／カラーフィルター
- ⑨ 光源／透光性基板／色変換膜／カラーフィルター／透光性基板

(10) 光源／色変換膜／カラーフィルター／透光性基板

以上の例示した構成は、各構成要素を順次積層しても良いし、貼りあわせを行っても良い。また、その結果、貼り合わせの順序は特に制限がなく、一体として貼り合わされたものが、所望の性能を損なわない限り自由に選択できる。

【0031】本発明は、少なくとも一つの立体障害基を有するローダミン系色素を有機EL素子の発光層等に含有させたことを特徴とする有機EL素子である。具体的には、一般式(1)に示す特定のローダミン系色素を有機EL素子の発光層等に含有させたことを特徴とする有機EL素子である。本色素を含有させて有機EL素子を作製する際に用いる構成、材料等は従来から有機EL素子を作製する際に用いられる構成、材料によれば良い。

【0032】以下、その具体的な構成、材料について説明する。

〔有機EL素子の構成〕以下に、本発明に用いられる有機EL素子の代表的な構成例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。具体的には、

- ① 陽極／発光層／陰極
- ② 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- ③ 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- ④ 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- ⑤ 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- ⑥ 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- ⑦ 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- ⑧ 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

等の構成が挙げられる。そして、このような有機EL素子は、次に述べる透光性基板上に作製される。

【0033】一般式(1)に示す特定のローダミン系色素は、これらの構成要素の中のいずれかの層に含有されている。含有させる量は0.01～50モル%から選ばれるが、特に好適には0.01～10モル%である。この含有量は、ローダミン系色素を含有してなる層のみにおける値である。

【0034】〔透光性基板〕ここでいう透光性基板は前述した様に、有機EL素子を支持する基板であり、 $400 \sim 700 \text{nm}$ の可視光領域の光の透過率が50%以上で、表面が平滑な基板であることが好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリスルホン等を挙げるができる。

【0035】〔陽極〕陽極としては、仕事関数の大きい

17

(4 eV以上) 金属、合金、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。そして、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより陽極とする。

【0036】この様に形成された陽極から発光層の発光を取り出す場合、陽極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。また同様に、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。そして、前記性能を確保するためには、陽極の材料にもよるが、陽極の膜厚としては、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

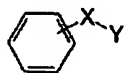
【0037】[発光層]有機EL素子の発光層は、以下の機能を併せ持つものである。すなわち、

- ① 注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
- ② 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③ 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光に繋げる機能がある。

【0038】但し、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあっても良く、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、いずれか一方の電荷を移動することが好ましい。次に、有機EL素子の発光層の発光材料は主に有機化合物であり、希望する色調により使用される化合物は選択される。この観点から、具体的に色調と化合物の関係を分類すると以下の様になる。

【0039】

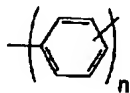
【化7】



【0040】先ず、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記的一般式で表される化合物が挙げられる。この一般式において、Xは下記化合物を示す。

【0041】

【化8】

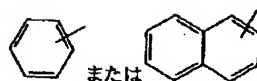


【0042】ここで、nは2、3、4、または5である。またYは下記化合物を示す。

【0043】

【化9】

18

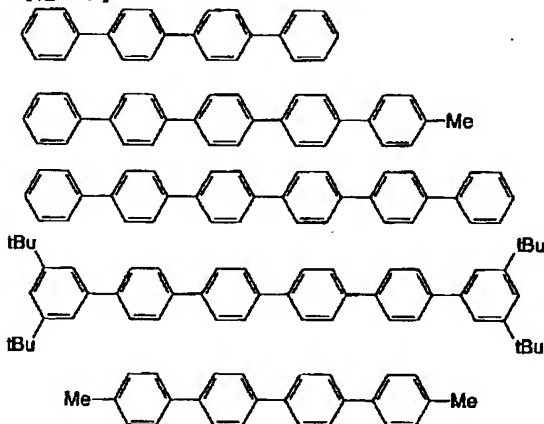


【0044】上記化合物のフェニル基、フェニレン基、ナフチル基に炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等が単独または複数置換したものであっても良い。また、これらは互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成しても良い。またフェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものが透光性基板との結合性が良く、平滑な蒸着膜の形成のために好ましい。

【0045】具体的には以下の化合物である。特に、p-クオオターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。

【0046】

【化10】



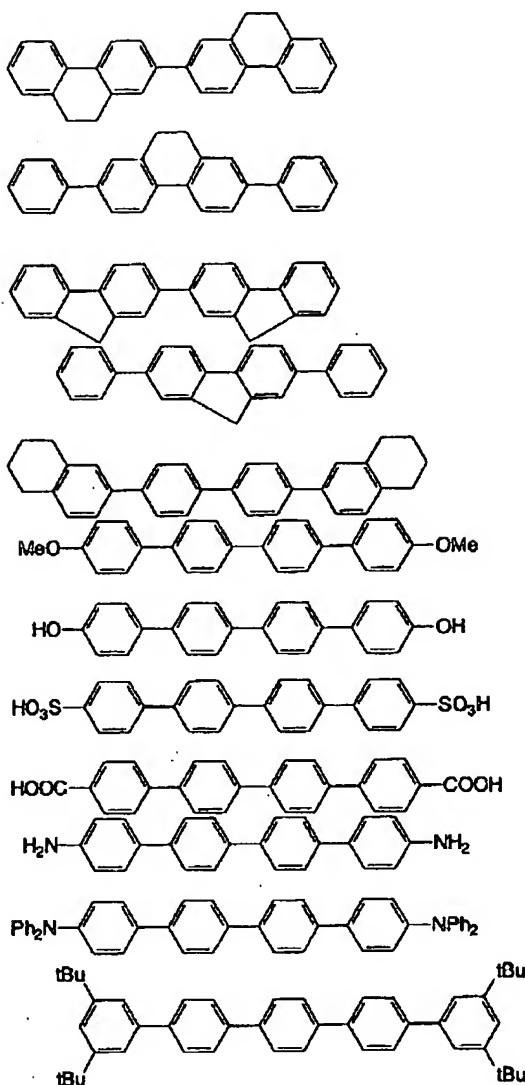
【0047】

【化11】

40

19

20



【0048】次に、青色から緑色の発光を得るには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。具体的に化合物名を示せば、例えば特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。更に、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ、1971、628～637頁および640頁に列挙されている。

【0049】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alqと略記する)等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピトリジオン等を挙げることができる。また前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。

【0050】また、特開平2-252793号公報に開

示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。更に、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物及びスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタリミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0051】本発明では特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、4,4'-ビス(2,2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、(以下、DTBPBiと略記する)、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下DPVBiと略記する)等、及びそれらの誘導体を挙げることができる。

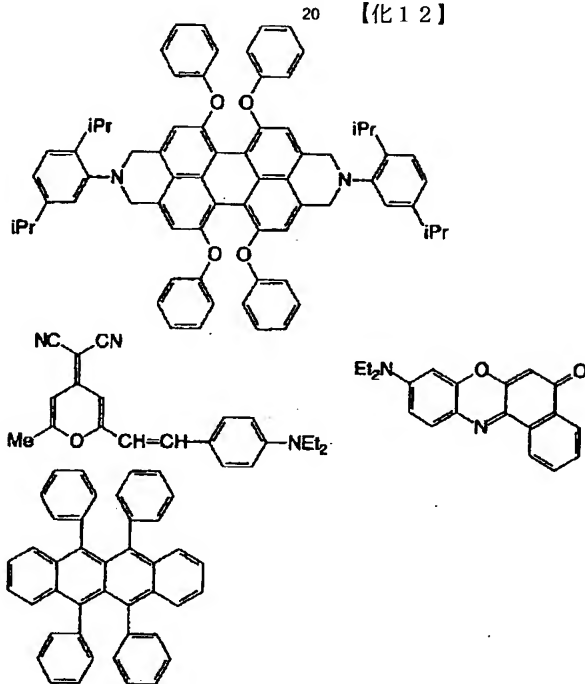
【0052】更に、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式(Rs-Q)<sub>2</sub>-Al-O-Lで表される化合物も挙げられる(上記式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素原子6～24個の炭化水素であり、O-Lはフェノラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rsはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラフェニルフェノラート)アルミニウム(III)(以下PC-7)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)(以下PC-17)等が挙げられる。

【0053】その他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては上記に記載した発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記記載のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。

【0054】具体的にはホストとして、ジスチルアリレン骨格の発光材料、特に好ましくはDPVBi、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアリレン、特に好ましくは、例えばN,N-ジフェニルアミノビニルベンゼン(DPAVB)を挙げることができる。白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、例えば、下記のことを挙げることができる。

【0055】① 有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)

② ①と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの(特開平3-230584号公報)



40

【0058】前記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。この分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

50

③二層構造の発光層が記載されているもの(特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報)

④ 発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの(特開平4-51491号公報)

⑤ 青色発光体(蛍光ピーク380~480nm)と緑色発光体(480~580nm)とを積層させ、さらに赤色発光体を含有させた構成のもの(特開平6-207170号公報)

⑥ 青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色発光体を含有する構成のもの(特開平7-142169号公報)

中でも、前記⑤の構成のものが好ましく用いられる。

【0056】また、赤色発光体としては、本発明のローダミン系色素を用いることが好ましいが、それ以外のものも併用することができる。本発明のローダミン系色素以外の赤色発光体の例を以下に示す。

【0057】

【化12】

【0059】また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。この様にして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されても良いし、または前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであっても良

い。

【0060】〔正孔注入層〕次に、正孔注入層は必ずしも本発明に用いられる素子に必要なものではないが、発光性能の向上のために用いた方が好ましいものである。この正孔注入層は、発光層への正孔注入を促進・容易にする層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば  $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$  の電界印加時に、少なくとも  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  であれば好ましい。

【0061】この様な正孔注入材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来から、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。具体例として例えば、トリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ボリアリアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、

オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0062】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0063】また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル（以下NPDPと略記する）、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが、3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下MTDATAと略記する）等を挙げることができる。

【0064】また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。正孔注入層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等

の公知の方法により薄膜化することにより、形成することができる。正孔注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。この正孔注入層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されても良いし、または前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであっても良い。

【0065】また、有機半導体層は発光層への正孔注入または電子注入を促進・容易にする層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。この様な有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の、導電性デンドリマー等を用いることができる。

【0066】【電子注入層】電子注入層は、必ずしも本発明に用いられる素子に必要なものではないが、発光性能の向上のためには用いた方が好ましいものである。この電子注入層は、発光層への電子の注入を促進・容易にする層であって、電子移動度が大きく、アフィニティレベルが通常3 eVと大きい。この様な、電子注入層に用いられる電子伝達化合物としては、より低い電界強度で電子を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに電子の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であれば好ましい。この様な、電子伝達化合物としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来から、光導伝材料において電子の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の電子注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

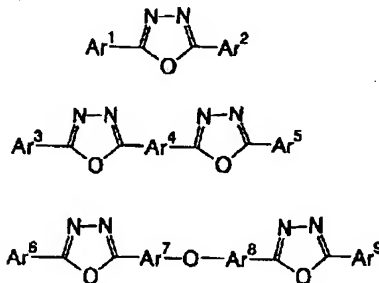
【0067】具体的な電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたは、その誘導体の金属錯体が好適である。また、これらの材料を用いた場合、特に陰極との付着が良く、それ故電子移動度が大きい。なお、この様な、電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層を付着改善層という。上記8-ヒドロキシキノリン、またはその誘導体の金属錯体の具

体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

【0068】より具体的には、発光材料の項で記載したAlqを電子注入層として用いることができる。この他の電子伝達化合物としては、以下の一般式で表されるオキサジアゾール誘導体が挙げられる。

【0069】

【化13】



【0070】（式中Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>、Ar<sup>9</sup>は、それぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても良く、異なっても良い。また、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>7</sup>、Ar<sup>8</sup>は、置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても良く、異なっても良い。）

ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等、が挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

【0071】上記電子伝達化合物の具体例としては下記のものを用いることができる。

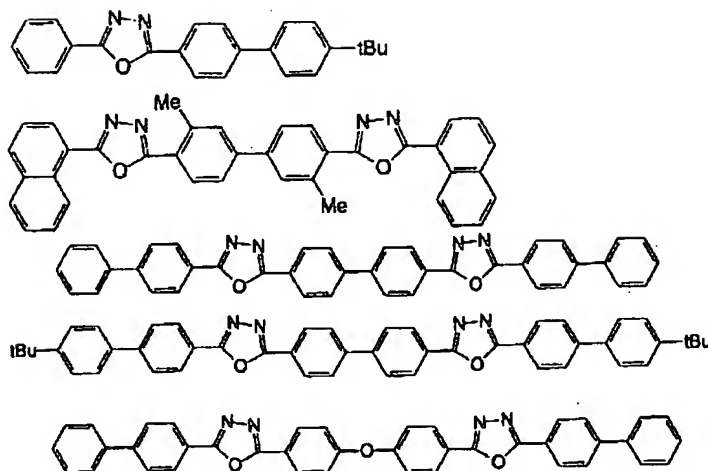
【0072】

【化14】



27

28



【0073】電子注入層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより、形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されても良いし、または前記電子注入層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであっても良い。

【0074】〔陰極〕陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及び、これらの混合物を電極物質とするものが用いられる。この様な電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

【0075】この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、更には50～200nmが好ましい。

【0076】〔有機EL素子の作製例〕以上、例示した材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および/または電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0077】以下、透光性基板上に陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を示す。まず、適当な透光性基板上に蒸着やスパッタリング等の方法により、陽極材料からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように形成して陽極を作製する。次に、

この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述した様に真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られ易く、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造やキャリア(電荷)の移動度等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～5.0nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られ易く、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

【0078】次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。本発明の特徴である一般式(1)に示す特定のローダミン系色素は、いずれの層に含有させるかによっても異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。またスピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

【0079】最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の熱等の損傷から守るためには、真空蒸着法が好ましい。有機EL素子の作製は、陽極の

形成から陰極の形成に至る間、外気に接触させることなく真空中で順次積層して作製することが好ましい。

【0080】なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして5~40Vの電圧を印加すると発光が観測できるが、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ、均一な発光が観測される。この印加する交流の波形は任意で良い。

【0081】

【実施例】次に、本発明の実施例につき説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

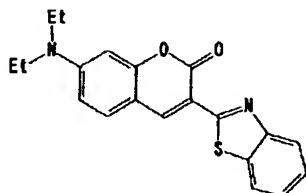
【実施例1】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

まず、色変換膜の作製方法について述べる。

【0082】サンプル瓶に色素としてクマリン6、Rh6G、Rh-01を、それぞれ10mgずつ入れ、バインダー樹脂としてベンゾグアナミン樹脂（シンロイヒ社製）を1g入れた。これを1gのエチルセルソルブで溶解した。

【0083】

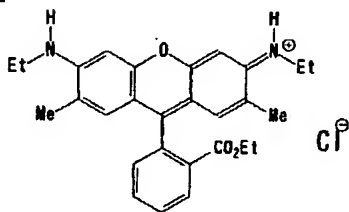
【化15】



クマリン6

【0084】

【化16】



Rh6G

【0085】この溶液を市販のスライドガラス上に数滴乗せ、スピナーを用いて500dpsの回転速度で20秒間スライドガラスを回転させ製膜した。これを80℃のホットプレート上で15分間乾燥させ、色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM1とする。作製した色変換膜の膜厚は表面粗さ計（DEKTA3030）を用いて測定した。

【0086】次に、色変換膜の評価方法を述べる。有機EL素子の発光を取り出している側のガラス基板上に、不活性液体フッ素ナート70C（スリーエム社製）を数滴塗布し、RCCM1を有機EL素子の基板上に貼り合

わせた。有機EL素子を駆動し、RCCM1を通過して出力された光を色彩色差計（ミノルタ製CS100）にて発光輝度およびCIE色度座標の測定を行った。その結果を第1表に示す。

【0087】なお光源となる有機EL素子の発光輝度およびCIE色度座標は200cd/m<sup>2</sup>、(0.16, 0.24)であった。

【実施例2】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

10 Rh-02をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM2とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0088】【実施例3】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-03をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM3とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

20 【実施例4】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-04をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM4とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0089】【実施例5】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

30 Rh-05をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM5とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【実施例6】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-06をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM6とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0090】【実施例7】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

40 Rh-07をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM7とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【実施例8】（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-08をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM8とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

50 【0091】【実施例9】（色変換膜の作製、および色

## 変換膜の評価)

Rh-09をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM9とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

〔実施例10〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-10をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM10とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0092】〔実施例11〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-11をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM11とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

〔実施例12〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-12をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM12とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0093】〔実施例13〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-21をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM13とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

〔実施例14〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-22をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM14とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0094】〔実施例15〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-24をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM15とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

〔実施例16〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-30をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換

膜をRCCM16とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0095】〔実施例17〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

Rh-31をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM17とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

〔実施例18〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

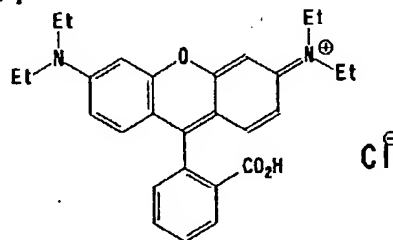
Rh-32をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM18とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0096】〔比較例1〕（色変換膜の作製、および色変換膜の評価）

以下の式で表されるRh-610をRh-01の代わりに用いたこと以外は、実施例1と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜をRCCM610とする。そして、実施例1と同様にして色変換膜の評価を行った。その結果を第1表に示す。

【0097】

【化17】



Rh-610

【0098】以上の結果より、本発明の色変換膜によれば、従来のローダミン系色素を用いた色変換膜RCCM610（〔比較例1〕参照）に比べて、著しく高い色変換効率を有していることが判る。これは、分子内へ立体障害置換基を導入したことにより分子会合が抑制され、その結果、ローダミン系色素の濃度消光が低減したためと考えられる。

【0099】よって、従来からの色変換法の課題であった、赤色変換効率の改善に大きく寄与することができた。

【0100】

【表1】

第1表 色変換膜の評価

実施例	色変換番号	変換後の輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	変換効率 (%)	CIE色度座標 (X, Y)	RCCM膜厚 (μm)
1	RCCM 1	56	28	(0.62, 0.32)	15.3
2	RCCM 2	62	31	(0.60, 0.34)	14.9
3	RCCM 3	58	28	(0.61, 0.33)	14.8
4	RCCM 4	58	28	(0.60, 0.34)	15.3
5	RCCM 5	57	29	(0.61, 0.33)	15.1
6	RCCM 6	64	32	(0.61, 0.34)	14.9
7	RCCM 7	64	32	(0.60, 0.34)	14.9
8	RCCM 8	62	31	(0.61, 0.32)	15.0
9	RCCM 9	66	33	(0.63, 0.31)	15.2
10	RCCM10	56	28	(0.61, 0.33)	15.0
11	RCCM11	56	28	(0.60, 0.34)	14.8
12	RCCM12	60	30	(0.60, 0.32)	15.0
13	RCCM13	59	29	(0.60, 0.33)	14.9
14	RCCM14	60	30	(0.60, 0.35)	14.6
15	RCCM15	58	29	(0.60, 0.34)	14.7
16	RCCM16	66	28	(0.61, 0.33)	14.9
17	RCCM17	62	31	(0.60, 0.33)	15.1
18	RCCM18	55	28	(0.60, 0.35)	14.9
比較例	色変換番号	変換後の輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	変換効率 (%)	CIE色度座標 (X, Y)	RCCM膜厚 (μm)
1	RCCM610	38	19	(0.62, 0.33)	15.1

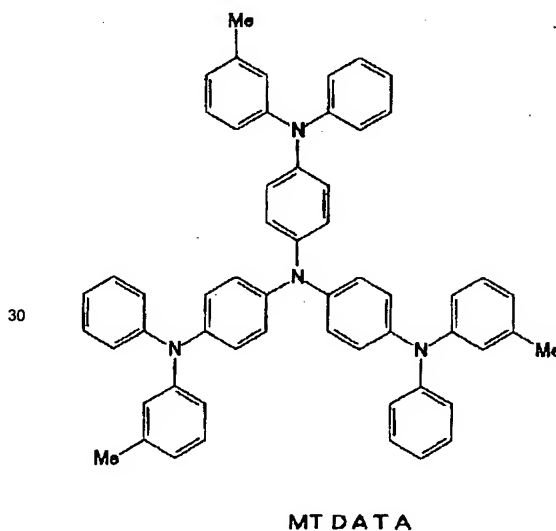
先ず、ガラス上に、インジウム・スズ酸化物の透明性アノードを被覆して設けた。この、インジウム・スズ酸化物は約750オングストロームの厚さであり、ガラスは(25mm×75mm×1.1mm)のサイズであった。このガラス板を真空蒸着装置(日本真空技術(株)社製)に入れて、約 $10^{-6}$  torrに減圧し、次いでMTDATAを600オングストロームの厚さで蒸着した。この時の蒸着速度は、2オングストローム/秒であった。

【10102】次にNPDを200オングストロームの厚さで蒸着した。この時の蒸着速度は、2オングストローム/秒であった。次いでAlqおよびRh-06とを同時蒸着して400オングストロームの厚さの発光層を形成した。この時のAlqの蒸着速度は、50オングストローム/秒であり、Rh-06の蒸着速度は1オングストローム/秒であった。

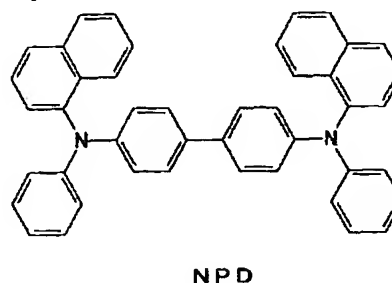
【0103】さらに、上記Alqのみを蒸着速度2オングストローム/秒で蒸着した。最後にマグネシウムと銀とを同時蒸着することにより、陰極を2000オングストロームの厚さで形成した。この時のマグネシウムの蒸着速度は20オングストローム/秒であり、銀の蒸着速度は1オングストローム/秒であった。得られた素子に8Vの電圧を印加したところ、電流密度は $2.8\text{ mA/cm}^2$ であり、輝度 $88\text{ cd/m}^2$ の赤色発光であった。この時の発光効率は $1.21\text{ lm/W}$ であった。

【0106】

【化20】



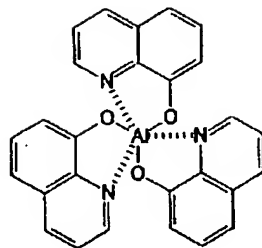
【化19】



50

【化20】

35



Alq

36

実施例 1 において Rh-06 の代わりに Rh610 を用いた以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた素子に 8 V の電圧を印加したところ、電流密度は  $2.9 \text{ mA/cm}^2$  であり、輝度  $34 \text{ cd/m}^2$  の赤色発光であった。この時の発光効率は  $0.46 \text{ lm/W}$  であった。

【0108】以上の結果より、本発明のローダミン系色素は、その分子内に有する立体障害置換基によって濃度消光が著しく抑制されるため、有機 EL 素子の発光材料としても極めて有効であることが判った。

【0107】【比較例 2】（有機 EL 素子の作製、および評価） 10

20

30

40

50

